

Die *trans*-Anordnung der Substituenten in den En-Produkten **rac-5a–5c** wurde ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. So findet man für ³J_{1-H,2-H} in **rac-5c** einen Wert von 11 Hz, wie er für *trans*-diäquatorial-substituierte Cyclohexan-Derivate üblich ist^[6]. Die guten Ausbeuten und die hohe Stereoselektivität der En-Reaktion der 1,7-Diene **3** überraschen, da sich analoge dreifach-aktivierte Verbindungen beim Erwärmen zersetzen^[9].

Eingegangen am 29. Juli,
veränderte Fassung am 3. September 1985 [Z 1402]

- [1] a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81** (1969) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 556; b) W. Oppolzer, V. Snieckus, *ibid.* **90** (1978) 506 bzw. **17** (1978) 476; c) B. B. Snider, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 426; d) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **96** (1984) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 876; e) D. F. Taber: *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, Berlin 1984.
- [2] L. F. Tietze in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity – a Goal for Synthetic Efficiency*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 299; L. F. Tietze, G. von Kiedrowski, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 219; L. F. Tietze, G. von Kiedrowski, B. Berger, *Angew. Chem.* **94** (1982) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 221; L. F. Tietze, H. Stegelmeyer, K. Harms, T. Brumby, *ibid.* **94** (1982) 868 bzw. **21** (1982) 863; L. F. Tietze, S. Brand, T. Pfeiffer, *ibid.* **97** (1985) 790 bzw. **24** (1985) 784.
- [3] Die Selektivität der Reaktionen wurde durch HPLC, GC-MS und ¹³C-NMR-Spektroskopie der Rohprodukte bestimmt.
- [4] Bei anderen für die *nicht-induziert* und *induziert diastereoselektive Reaktion* vorgeschlagenen Begriffen wie „internal asymmetric induction“ und „relative asymmetric induction“ (P. A. Bartlett, *Tetrahedron* **36** (1980) 3) sowie „simple diastereoselection“ (C. H. Heathcock in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Academic Press, New York 1984; M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 556) ist die Bedeutung nicht direkt ableitbar. Weitere Vorteile des Begriffspaares *induziert/nicht-induziert* liegen in der Möglichkeit der Angabe und Unterscheidung von extern und intern induzierenden Chiralitätslementen sowie deren Zahl – im Falle intern induzierter Reaktionen – ihrer Stellung zum Reaktionszentrum.
- [5] Der Aldehyd **2** wurde durch Wittig-Reaktion des im technischen Maßstab zugänglichen 5-Formylpentansäuremethylesters sowie anschließende Reduktion (LiAlH_4) und Oxidation (Dimethylsulfoxid (COCl_2)) mit einer Gesamtausbeute von 95% synthetisiert: L. F. Tietze, S. Brand, unveröffentlicht.
- [6] **rac-5c**: ¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.84$ –1.8 (m; 8 H, Ringprotonen), 1.42 (m; 3 H, $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$), 1.94 (tt, $J=3$ und 11 Hz; 1 H, 1-H), 2.11 (dt, $J=3$ und 11 Hz; 1 H, 2-H), 3.18 (s; 3 H, CO_2CH_3), 3.39 (d, $J=3$ Hz; 1 H, $\text{NC}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 4.72 und 4.93 (m; 2 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$).
- [7] W. Oppolzer, S. Mirza, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 730.
- [8] Zusätzlich konnte in geringen Mengen ein Decalin-Derivat nachgewiesen werden, das eventuell über eine Tandem-En-Reaktion gebildet wurde.
- [9] B. B. Snider, D. M. Roush, T. A. Killinger, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6023.

Acylsilane durch Oxidation von Phosphoniumyliden; erste Synthese von Bis(trimethylsilyl)keton und dessen Anwendung als CO^{2-} -Äquivalent

Von Alfredo Ricci*, Mariella Fiorenza,
Alessandro Degl'Innocenti, Giancarlo Seconi*,
Pasquale Dembech, Konrad Witzgall
und Hans Jürgen Bestmann*

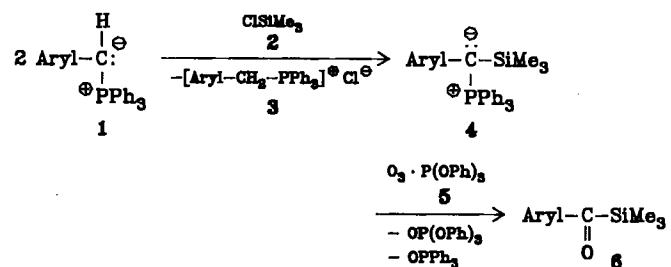
Acylsilane sind als nucleophile Acylierungsreagentien eine präparativ interessante Verbindungsklasse^[1,2]. Wir

* Prof. Dr. A. Ricci, Dr. M. Fiorenza, Dr. A. Degl'Innocenti
Centro di Studio del C.N.R. sulla Chimica dei Composti Eterociclici
c/o Dipartimento di Chimica Organica „Ugo Schiff“
dell'Università di Firenze
via G. Capponi 9, I-50121 Firenze (Italien)

Dr. G. Seconi, Dr. P. Dembech
Istituto dei Composti del Carbonio contenenti Eteroatomi del C.N.R.
via Tolara di Sotto 84, Ozzano-Emilia, I-40064 Bologna (Italien)

Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. K. Witzgall
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

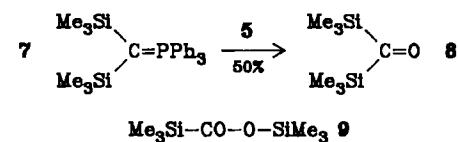
fanden, daß man aromatische Acylsilane **6** einfach aus Phosphoniumyliden **1** darstellen kann.



a. Aryl = C_6H_5 ; b. Aryl = p -Br- C_6H_4 ; c. Aryl = p -CH₃O- C_6H_4

Durch Reaktion von **1** mit Chlorotrimethylsilan **2** im Molverhältnis 2:1 entstehen durch Umylidierung neben den Phosphoniumsalzen **3** die silylierten Ylide **4**^[3]. Die Oxidation von **4** mit dem Addukt **5** von Ozon an Triphenylphosphorit (5% Unterschluß, um Überoxidation zu vermeiden) liefert die Verbindungen **6**^[4], die durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol (**6a**) oder mit Ether-Hexan (**6b, c**) als Laufmittel gereinigt werden und im IR (Film) eine typische Absorption bei 1615 cm^{-1} für die CO-Gruppe zeigen [**6a**:^[11] 76% Ausbeute; ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.37$ (s, 9 H); **6b**: 62%; $\delta = 0.37$ (s, 9 H); **6c**: 53%; $\delta = 0.33$ (s, 9 H), 3.82 (s, 3 H)]. Die gleiche Reaktion mit **4**, Alkyl statt Aryl, führt zu uneinheitlichen Produktgemischen.

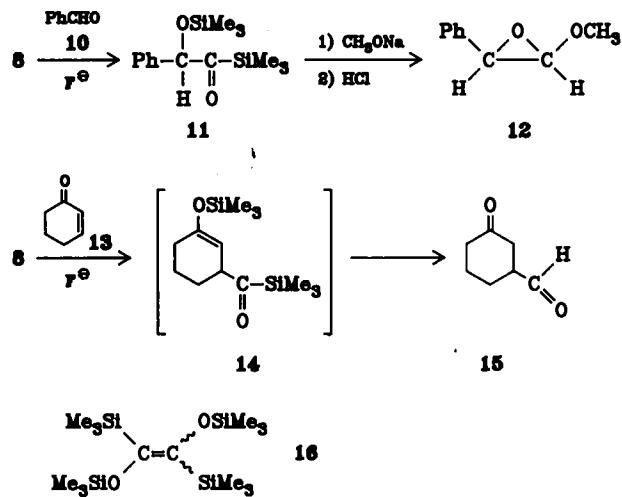
Dagegen gelang es, durch Oxidation des bis-silylierten Ylids **7**^[5] mit **5** das Bis(trimethylsilyl)keton **8** erstmals in reiner Form herzustellen, nachdem sein Thioanalogon kürzlich ebenfalls synthetisiert werden konnte^[6].



8 ist ein erdbeerfarbenes Öl^[7], das an der Luft außerordentlich autoxidabel ist^[8] und in den Ester **9** übergeht^[9]. Die Struktur wird durch Massen-, IR-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren bewiesen: MS (70 eV): m/z 174 (M^+), 159, 147, 146, 133, 131; IR (Film): $\nu = 1570, 1250, 850 \text{ cm}^{-1}$; ¹³C-NMR (80 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = -2.9$ (CH_3), 318.8 (CO); ²⁹Si-NMR (80 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = -14.4$. Charakteristisch für eine an ein Siliciumatom gebundene Carbonylgruppe ist die intensive IR-Bande bei 1570 cm^{-1} . Die bei außerordentlich tiefem bzw. hohem Feld erscheinenden ¹³C- bzw. ²⁹Si-NMR-Signale sind in Einklang mit Befunden^[1,10] an anderen Acylsilanen.

Es ist zu erwarten, daß man **8** als Syntheseäquivalent des Dianions CO^{2-} einsetzen kann. Erste Versuche bestätigen dies. **8** reagiert unter sehr milden Bedingungen mit typischen Kohlenstoffelektrophilen wie Benzaldehyd **10** oder 2-Cyclohexenon **13** (Molverhältnis 1:1) unter F^- -Katalyse (CsF). Mit **10** entsteht Verbindung **11** (massenspektroskopisch im Reaktionsprodukt nachgewiesen), die durch Umsetzung mit Natriummethanolat und anschließender Säurezugabe in guter Ausbeute in das desilylierte Produkt **12** übergeht (60% Ausbeute, $K_p = 65$ –67 °C/1 Torr^[11]). Die Reaktion mit **13** führt zu **14**, das regioselektiv durch Spuren von Feuchtigkeit sofort 3-Oxocyclohexan-

carbaldehyd **15** bildet^[12] (chromatographische Reinigung, polymerisiert beim Destillationsversuch, 55% Ausbeute, IR: $\nu = 1740, 1710 \text{ cm}^{-1}$ (CO)). Diese Beispiele zeigen das Synthesepotential von **8** als außerordentlich wirksames



Agens zur F^- -katalysierten nucleophilen Formylierung unter milden Bedingungen bei vollständiger Regioselektivitätskontrolle. Für das neue Reagens ist ein weiter Anwendungsbereich zu erwarten.

Arbeitsvorschrift

8: In eine Lösung von 1.68 g (4 mmol) **7** in 20 mL Toluol wird bei -78°C eine frisch hergestellte Lösung von 4 mmol **5** in 20 mL Toluol getropft. Nach 5 h bei -78°C läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und entfernt das Lösungsmittel fast vollständig durch fraktionierende Destillation ($30^\circ\text{C}/2$ Torr). Das Rohprodukt wird durch Blitz-Chromatographie an SiO_2 (Merck 60) gereinigt (Lösungsmittel entgastes *n*-Pentan, Argonstrom). Der nach dem Vertreiben des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird im Vakuum destilliert. Ausbeute: 0.36 g (50%) **8** als rosa Öl ($K_p = 36^\circ\text{C}/1.5$ Torr) von 95proz. Reinheit.

Eingegangen am 9. August 1985 [Z 1423]

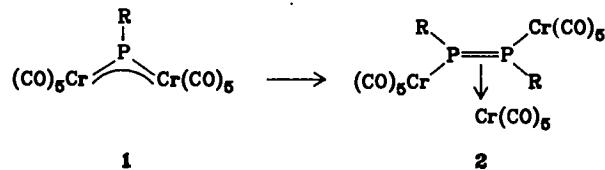
- [1] A. Degl'Innocenti, S. Pike, D. R. M. Walton, G. Seconi, A. Ricci, M. Fiorenza, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1201; D. Schinzer, C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1881; A. Ricci, A. Degl'Innocenti, S. Chimichi, M. Fiorenza, G. Rossini, H. J. Bestmann, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 130.
- [2] H. J. Reich, M. J. Kelly, R. E. Olson, R. C. Holtan, *Tetrahedron* 39 (1983) 949.
- [3] Vgl. dazu **1**, Alkyl statt Aryl: H. J. Bestmann, A. Bomhard, *Angew. Chem.* 94 (1982) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 545.
- [4] Ylidoxidation mit **5**: H. J. Bestmann, L. Kisielski, W. Distler, *Angew. Chem.* 88 (1976) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 298.
- [5] H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1084.
- [6] A. Ricci, A. Degl'Innocenti, M. Fiorenza, P. Dembech, N. Ramadan, G. Seconi, D. R. M. Walton, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1091.
- [7] A. G. Brook et al. erhielten eine rosa Lösung beim Versuch, **8** durch Hydrolyse von 2,2-Bis(trimethylsilyl)-1,3-dithian herzustellen: A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones, N. R. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 431.
- [8] Beim Versuch, **8** durch Oxidation von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}$ mit Ozon oder Singulettssauerstoff zu synthetisieren, wurde lediglich **9** erhalten.
- [9] G. Neumann, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* 42 (1972) 293.
- [10] B. G. Ramsey, A. G. Brook, A. R. Bassindale, M. Bock, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) C41; E. M. Dexheimer, G. R. Buell, C. LeCroix, *Spectrosc. Lett.* 11 (1978) 751.
- [11] A. Kirman, R. Muths, J. Riehl, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1958, 1469; $K_p = 65-67^\circ\text{C}/1$ Torr.
- [12] Neben **12** und **15** entstanden beträchtliche Anteile an **16** durch Dimerisierung von **8**. Analoge Dimere wurden bei der Reaktion von PhCOsiMe_3 mit Elektrophilen unter F^- -Katalyse gefunden [1].

Bis(*tert*-butyl)diphosphen als Baustein eines Trichromclusters. Eine neue Koordinationsform von Diphosphenen**

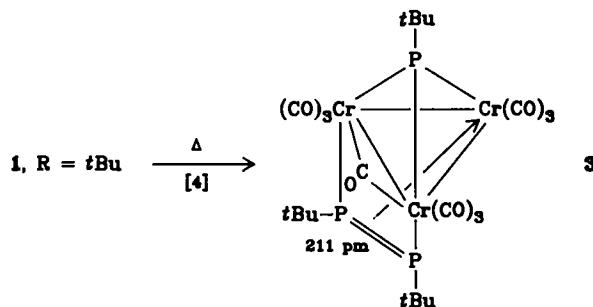
Von Jutta Borm, Gottfried Huttner* und Laszlo Zsolnai

Im Gegensatz zu den Carbonylmetallverbindungen von Mn, Fe, Co und Ni zeigen Carbonylchromkomplexe wenig Tendenz zur Bildung von Clustern. Unter den sehr zahlreichen Carbonylchromverbindungen sind bisher nur drei homonucleare Chromcluster bekannt^[11]. Wir fanden nun, daß sich *triangulo*-Cr₃-Einheiten aus Phosphandiyl(Phosphinen)-Komplexen^[***] aufbauen lassen.

Bei der thermischen Zersetzung von Phosphandiyl-Komplexen^[2] **1** entstehen unter Abspaltung einer Cr(CO)₅-Gruppe üblicherweise Diphosphen-Komplexe **2** mit einer side-on und zwei end-on koordinierten Cr(CO)₅-Einheiten^[3]. Bei der Thermolyse von **1**, R = *t*Bu^[2], konnten wir den Komplex vom Typ **2** nicht isolieren. Bei 100°C bildet sich unter Decarbonylierung der Cluster **3**^[4].



3 ist das zweite strukturell analytisch^[5] gesicherte Beispiel für einen *triangulo*-Cr₃-Cluster^[11]. Es enthält eine μ_3 -PR-Brücke, die bisher nur in Clustern mit wenigstens zwei Metallen der achten Nebengruppe beobachtet wurde^[6]. In **3** ist erstmals eine *Z*-Diphosphen-Einheit R $\ddot{\text{P}}$ =PR als side-on und end-on koordinierter Ligand in einem Cluster einzubezogen.



Während Diphosphene als Bausteine von Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen in anderer Koordinationsform schon beobachtet wurden^[7], war die hier auftretende Bindungsform nicht bekannt. Sie entspricht einer der Koordinationsweisen von *Z*-Diazenen in Clustern^[8] und belegt damit die Analogie der Bindungsverhältnisse in R $\ddot{\text{N}}$ =NR und R $\ddot{\text{P}}$ =PR.

Eingegangen am 5. August 1985 [Z 1414]

- [1] H. Behrens, W. Haag, *Chem. Ber.* 94 (1961) 320; M. Hoefer, K.-F. Tebbe, H. Veit, N. E. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6338; D. J. Darenbourg, D. J. Zalewski, *Organometallics* 3 (1984) 1598.
- [2] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) C 33.

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. J. Borm, Dr. L. Zsolnai
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[***] Im Sinne der IUPAC-Regel D-6.12 werden Liganden vom Typ RP hier als Phosphandiyle bezeichnet.